



Les système MF-InF3 (M = Rb, Cs, Tl)

Jean Grannec, Jean-Claude Champarnaud-Mesjard, J. P. Costy, J. C. Cousseins, B. Gaudreau

► To cite this version:

Jean Grannec, Jean-Claude Champarnaud-Mesjard, J. P. Costy, J. C. Cousseins, B. Gaudreau. Les système MF-InF3 (M = Rb, Cs, Tl). Revue de Chimie Minerale, 1972, 9, pp.569-580. hal-00126130

HAL Id: hal-00126130

<https://hal.science/hal-00126130>

Submitted on 18 Apr 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Les systèmes MF-InF₃ (M = Rb, Cs, Tl)

par

J. GRANNEC (*), J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD (**),

J. P. COSTY (***),

J. C. COUSSEINS (***) et B. GAUDREAU (**)

RÉSUMÉ. — L'étude des systèmes MF-InF₃ (M = Rb, Cs, Tl) met en évidence dans tous les cas des composés de formules M₃InF₆, MInF₄ et MIn₃F₁₀. En outre les composés Rb₂InF₅, M₄In₃F₁₃ (M = Rb, Tl), M₂In₃F₁₁ (M = Rb, Tl) et RbIn₂F₇ ont pu être isolés dans les systèmes relatifs au rubidium ou au thallium. La plupart de ces composés sont inédits. Les données cristallographiques ont été précisées. Les résultats ont été comparés à ceux de systèmes analogues.

The MF-InF₃ (M = Rb, Cs, Tl) systems

SUMMARY. — In every MF — InF₃ (M = Rb, Cs, Tl) system, compounds of formula M₃InF₆, MInF₄ and MIn₃F₁₀ have been prepared. Besides Rb₂InF₅, Rb₄In₃F₁₃, Tl₄In₃F₁₃, Rb₂In₃F₁₁, Tl₂In₃F₁₁ and RbIn₂F₇ have been isolated in the rubidium and thallium systems. Most of these compounds are new. The crystallographic data are given. The obtained results are compared with those of similar systems previously investigated.

Une étude antérieure des systèmes MF-InF₃ (M = Li, Na, K) avait permis à Grannec, Champarnaud et Portier d'isoler les phases M₃InF₆ et MInF₄, quel que soit celui des trois éléments alcalins mis en jeu, ainsi que K₅In₃F₁₄ et KIn₂F₇ dans le cas du potassium ([1], [2]). Nous avons étendu ce travail à l'action du fluorure d'indium sur les fluorures de rubidium, de césium et de thallium.

(*) Service de Chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33400 Talence, France.

(**) Laboratoire de Chimie minérale B, U. E. R. des Sciences, Université de Limoges, 123, rue Albert-Thomas, 87100 Limoges, France.

(***) Service de Chimie minérale, U. E. R. de Sciences exactes et naturelles, Ensemble Scientifique des Cézeaux, B. P. n° 45, 63170 Aubière, France.

Diverses investigations avaient déjà été effectuées à partir de solutions aqueuses notamment par E. N. Deichman et coll., qui avaient préparé des phases $M_3\text{InF}_6$, $M\text{InF}_4$, $2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) et Tl_2InF_5 , H_2O ([3] à [6]). Ils obtenaient les composés anhydres par pyrolyse ménagée des fluorures hydratés, mais ne définissaient aucun de leurs caractères cristallographiques.

Les seules données structurales avaient été fournies par H. Bode et E. Voss qui annonçaient pour Rb_3InF_6 et Cs_3InF_6 une symétrie cubique [7], puis par R. Hoppe et E. Alter qui ont préparé Cs_3InF_6 de symétrie quadratique [8].

1. Techniques expérimentales

Les réactions de préparation ont été effectuées sous argon en tubes scellés d'or, entre 300 et 400°C dans le cas du thallium, entre 600 et 700°C pour les composés du rubidium et du césium. Plusieurs recuits de 24 h aux mêmes températures, alternant avec des broyages en boîte à gants, ont souvent été nécessaires pour obtenir des phases pures.

Les distances réticulaires ont été mesurées conjointement sur des spectres Debye-Scherrer et Guinier, et au moyen de diffractogrammes avec étalon interne de germanium ou de silicium.

Les transformations allotropiques ont été mises en évidence par analyse thermique différentielle, à $\pm 10^\circ\text{C}$ près, en mettant en jeu plusieurs vitesses de chauffe. Les composés peu hydrolysables ont fait l'objet d'une étude à la chambre de diffraction X à haute température, lorsque les transformations ne se situaient pas à température trop élevée.

2. Le système RbF-InF_3

L'étude radiocristallographique du système RbF-InF_3 a permis de mettre en évidence sept composés de formules Rb_3InF_6 , Rb_2InF_5 , $\text{Rb}_4\text{In}_3\text{F}_{13}$, RbInF_4 , $\text{Rb}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$, RbIn_2F_7 et $\text{RbIn}_3\text{F}_{10}$.

1° Rb_3InF_6

Ce composé existe sous trois formes allotropiques, les transformations se situant respectivement à 165 et à 220°C.

Le spectre de diffraction X (tableau I) de la variété α de basse température possède de grandes analogies avec celui de K_3FeF_6 α quadratique ($a\sqrt{2} = 8,59_\text{s} \text{ \AA}$; $c = 8,66 \text{ \AA}$) [9], le dédoublement de certaines raies semblant impliquer une maille plus complexe. De plus l'analogie avec K_3InF_6 cubique ($a = 17,71 \text{ \AA}$ [7]), ainsi que l'existence de nombreuses raies de faible intensité laisse supposer une maille multiple : un phénomène analogue a d'ailleurs été observé par A. de Kozak pour Rb_3CrF_6 [10] et par J. Chassaing [19] et R. Hoppe [8] dans le cas de K_3GaF_6 β . Cependant les essais d'indexation effectués sur la base de ces diverses hypothèses n'ont pas abouti.

TABLEAU I

 $\text{Rb}_3\text{InF}_6 \alpha$

$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I_0	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I_0	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I_0
5,28.....	25	2,630.....	2	1,873.....	53
4,62.....	10	2,592.....	2	1,853.....	7
4,48.....	3	2,540.....	4	1,848.....	14
4,22.....	3	2,508.....	4	1,843.....	17
3,556.....	9	2,404.....	15	1,789.....	4
3,534.....	9	2,374.....	7	1,777.....	13
3,461.....	4	2,345.....	9	1,727.....	4
3,267.....	84	2,312.....	41	1,634.....	7
3,224.....	95	2,278.....	4	1,611.....	8
3,212.....	100	2,238.....	17	1,604.....	9
3,112.....	4	2,120.....	9	1,528.....	4
2,780.....	4	2,093.....	4	1,462.....	6
2,763.....	3	2,026.....	4	1,455.....	5
2,714.....	2	1,882.....	9	1,418.....	5

Des trempes énergiques n'ont pas permis d'isoler les variétés β et γ . Celles-ci ont cependant pu être caractérisées à la chambre de diffraction X à haute température.

La variété β comporte un spectre X, dont la majorité des raies peut s'indexer sur la base d'une maille quadratique analogue à celle de $\text{K}_3\text{FeF}_6 \alpha$, avec les paramètres : $a = 6,513 \pm 0,004 \text{ \AA}$; $c = 9,260 \pm 0,004 \text{ \AA}$ (tableau II).

TABLEAU II

 $\text{Rb}_3\text{InF}_6 \beta$

$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	d_{calc}	$h \ k \ l$	I/I_0
5,34.....	5,327	1 0 1	6
4,63.....	4,630	0 0 2	3
4,60.....	4,605	1 1 0	2
3,258.....	3,256	2 0 0	100
2,774.....	2,778	2 1 1	2
2,661.....	2,663	2 0 2	1
2,599.....	—	—	1
2,491.....	—	—	2
2,424.....	—	—	1
2,315.....	2,315	0 0 4	11
2,297.....	2,303	2 2 0	17
2,196.....	—	—	1
2,116.....	2,118	2 1 3	1
2,070.....	2,068	1 1 4	1
2,056.....	2,060	3 1 0	1
2,013.....	2,011	3 1 1	1
1,886.....	1,887	2 0 4	14
1,879.....	1,882	3 1 2	23
1,825.....	—	—	2
1,769.....	1,773	3 2 1	3
1,631.....	1,633	2 2 4	7

La variété de haute température $\text{Rb}_3\text{InF}_6 \gamma$, dont le spectre a été enregistré à 250°C, cristallise dans le système cubique avec le paramètre : $a = 9,249 \pm 0,002 \text{ \AA}$; elle est isotype de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ [11].

2° Rb_2InF_5

Cette phase est obtenue après plusieurs recuits à des températures inférieures à 640°C. A température plus élevée elle se décompose en effet suivant la réaction



Aucune isotypie n'a pu être relevée. Le spectre Debye-Scherrer est consigné au tableau III.

TABLEAU III

Rb_2InF_5

$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I_0	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I_0	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I_0
6,78.....	12	2,921.....	7	2,069.....	30
5,78.....	7	2,880.....	4	2,017.....	2
5,28.....	2	2,862.....	30	1,963.....	4
4,65.....	10	2,605.....	6	1,925.....	2
4,47.....	10	2,574.....	6	1,908.....	1
4,25.....	2	2,528.....	6	1,886.....	2
3,556.....	20	2,502.....	6	1,865.....	4
3,409.....	46	2,325.....	27	1,854.....	4
3,234.....	100	2,299.....	5	1,842.....	3
3,206.....	40	2,280.....	4	1,828.....	1
3,180.....	10	2,236.....	25	1,810.....	2
3,097.....	48	2,207.....	20	1,789.....	2
3,013.....	6	2,097.....	15	1,774.....	4

3° $\text{Rb}_4\text{In}_3\text{F}_{13}$

Ce composé existe sous deux formes allotropiques, la transformation se situant à 725°C.

Quelle que soit la température de réaction, la phase obtenue, même après trempe énergique, est toujours la phase α de basse température, dont le spectre X est donné au tableau IV.

TABLEAU IV

$\text{Rb}_4\text{In}_3\text{F}_{13} \alpha$

$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I_0	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I_0	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I_0
7,70.....	2	2,890.....	2	1,952.....	2
6,29.....	13	2,859.....	26	1,921.....	2
4,04.....	8	2,366.....	3	1,914.....	2
4,02.....	8	2,238.....	1	1,872.....	7
3,60.....	2	2,125.....	8	1,867.....	8
3,416.....	30	2,112.....	12	1,858.....	13
3,388.....	100	2,105.....	10	1,733.....	21
3,209.....	2	2,023.....	10	1,694.....	10
3,149.....	25	2,012.....	6		

4° $RbInF_4$

L'analyse thermique différentielle révèle un pic de transformation situé à 540°C.

La variété α de basse température possède un spectre de diffraction X qui a pu être indexé dans le système orthorhombique par isotypie avec $KFeF_4$ [12]. Les paramètres sont :

$$a = 8,268 \pm 0,005 \text{ \AA}; \quad b = 8,082 \pm 0,005 \text{ \AA}; \\ c = 13,105 \pm 0,009 \text{ \AA}.$$

Les règles d'extinction observées sont compatibles avec les groupes spatiaux C_{2v}^8 et D_{2h}^9 retenus pour $KFeF_4$.

La densité mesurée ($d_{\text{exp}} = 4,29 \pm 0,05$) implique huit motifs par maille ($d_{\text{calc}} = 4,20$).

La phase $RbInF_4 \beta$ n'a pas été obtenue par trempe à basse température. De plus comme pour $Rb_4In_3F_{13}$ les spectres X obtenus à haute température n'ont pu être exploités par suite de la sensibilité à l'hydrolyse.

5° $Rb_2In_3F_{11}$

Cette phase a été obtenue après deux recuits de 24 h à 600°C. En l'absence d'isotypie, le spectre Debye-Scherrer (tableau V) n'a pu être indexé.

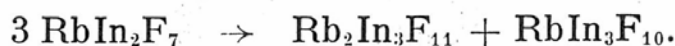
TABLEAU V

$Rb_2In_3F_{11}$

$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I ₀	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I ₀	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I
9,42.....	12	2,544.....	4	1,993.....	9
6,27.....	8	2,506.....	4	1,981.....	4
4,71.....	28	2,482.....	29	1,932.....	31
4,05.....	38	2,354.....	4	1,913.....	16
3,72.....	16	2,288.....	4	1,900.....	16
3,402.....	100	2,261.....	16	1,884.....	14
3,319.....	84	2,255.....	15	1,862.....	4
3,285.....	67	2,249.....	19	1,849.....	4
3,254.....	56	2,196.....	3	1,794.....	16
3,230.....	7	2,133.....	7	1,788.....	29
3,072.....	65	2,127.....	6	1,729.....	18
2,895.....	7	2,119.....	7	1,724.....	38
2,725.....	3	2,058.....	5	1,721.....	31
2,693.....	5	2,027.....	19	1,659.....	13
2,569.....	4	2,002.....	9		

6° $RbIn_2F_7$

Ce composé, isolé après de nombreux recuits, est souvent souillé de traces de phases voisines : $Rb_2In_3F_{11}$ et $RbIn_3F_{10}$; il se décompose d'ailleurs à des températures supérieures à 815°C suivant la réaction



Son spectre Debye-Scherrer présente de grandes analogies avec celui de KIn_2F_7 [1] mais, comme ce dernier, il n'a pu être indexé (tableau VI).

L'analyse thermique différentielle permet de mettre en évidence une variété de haute température que nous n'avons pu isoler par trempe; la transformation se situe à 625°C.

TABLEAU VI

$\text{RbIn}_2\text{F}_7 \alpha$

d_{obs} (Å)	I/I ₀	d_{obs} (Å)	I/I ₀	d_{obs} (Å)	I/I ₀
5,49.....	65	2,340.....	25	1,738.....	41
4,14.....	47	2,289.....	9	1,721.....	25
3,342.....	100	2,168.....	9	1,671.....	15
3,319.....	74	2,117.....	14	1,659.....	14
3,302.....	86	2,088.....	14	1,604.....	14
3,227.....	24	2,069.....	8	1,584.....	5
3,209.....	74	2,061.....	4	1,558.....	5
2,896.....	10	1,936.....	11	1,534.....	5
2,839.....	17	1,916.....	11	1,528.....	5
2,751.....	8	1,891.....	38	1,493.....	5
2,690.....	8	1,862.....	32	1,481.....	17
2,587.....	15	1,850.....	5	1,477.....	17
2,546.....	8	1,833.....	13	1,469.....	24
2,533.....	15	1,765.....	5	1,459.....	10
2,509.....	8	1,755.....	24	1,396.....	20

7° $\text{RbIn}_3\text{F}_{10}$

Cette phase s'obtient aisément après 24 h à 700°C. En l'absence d'isotypie son spectre de rayons X (tableau VII) n'a pu être indexé.

TABLEAU VII

$\text{RbIn}_3\text{F}_{10}$

d_{obs} (Å)	I/I ₀	d_{obs} (Å)	I/I ₀	d_{obs} (Å)	I/I ₀
6,66.....	5	2,570.....	16	1,925.....	29
5,06.....	13	2,561.....	15	1,884.....	6
4,75.....	4	2,535.....	1	1,850.....	2
4,01.....	36	2,506.....	4	1,820.....	16
3,564.....	18	2,481.....	4	1,745.....	5
3,437.....	33	2,432.....	17	1,736.....	12
3,401.....	4	2,409.....	6	1,721.....	29
3,351.....	100	2,172.....	8	1,718.....	27
3,330.....	38	2,137.....	7	1,687.....	9
3,230.....	9	2,064.....	2	1,674.....	9
3,144.....	35	2,058.....	3	1,664.....	6
2,893.....	11	2,040.....	8	1,545.....	6
2,788.....	14	2,006.....	13		
2,688.....	3	1,937.....	15		

3. Le système CsF-InF₃

Trois composés ont été isolés : Cs₃InF₆, CsInF₄ et CsIn₃F₁₀.

1° Cs₃InF₆

Contrairement à son homologue du rubidium qui comportait trois variétés allotropiques, ce composé n'en comporte que deux; la transformation se situe à 265°C.

Seule la variété α de basse température a pu être isolée, une trempe brutale ne permettant pas de conserver la variété de haute température.

Signalée comme étant de symétrie cubique par H. Bode et E. Voss ($a = 9,50_3$ Å) [7], cette phase cristallise en fait dans le système quadratique. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de R. Hoppe et E. Alter consécutifs à une étude sur monocristal :

$$a = 9,51 \pm 0,01 \text{ Å}; \quad c = 9,61 \pm 0,01 \text{ Å} \quad [8].$$

Le spectre Debye-Scherrer peut cependant être indexé sur la base d'une pseudo-maille quadratique avec les paramètres : $a' = \frac{a}{\sqrt{2}}$ et $c' = c$.

La densité mesurée ($d_{\text{exp}} = 4,83 \pm 0,05$) implique quatre motifs par maille ($d_{\text{calc}} = 4,80$).

La variété β de haute température cristallise dans le système cubique, de type (NH₄)₃AlF₆, avec le paramètre : $a = 9,63 \pm 0,01$ Å.

2° CsInF₄

Cette phase est isotype de RbFeF₄ α [13] et de CsFeF₄ α [12] étudiés à Bordeaux. Le spectre X a pu être indexé dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 8,089 \pm 0,002 \text{ Å}; \quad b = 6,782 \pm 0,002 \text{ Å}; \quad c = 8,103 \pm 0,003 \text{ Å}.$$

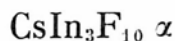
Les règles d'extinction observées sont compatibles avec le groupe spatial C_{2v}⁵, déjà retenu pour RbFeF₄ α et CsFeF₄ α .

La densité mesurée ($d_{\text{exp}} = 4,77 \pm 0,05$) est en bon accord avec la densité calculée ($d_{\text{calc}} = 4,83$) pour quatre motifs par maille.

3° CsIn₃F₁₀

Préparé par recuit prolongé à 700°C, ce composé présente une transformation réversible à 895°C. La phase β de haute température n'a pu être obtenue par trempe. Le spectre X de la variété α (tableau VIII) présente de grandes analogies avec celui de RbIn₃F₁₀.

TABLEAU VIII



d_{obs} (Å)	I/I ₀	d_{obs} (Å)	I/I ₀	d_{obs} (Å)	I/I ₀
5,12.....	6	2,546.....	4	1,964.....	24
4,76.....	5	2,525.....	4	1,933.....	12
4,08.....	40	2,509.....	4	1,928.....	13
3,610.....	20	2,482.....	25	1,849.....	10
3,504.....	36	2,445.....	3	1,836.....	15
3,421.....	63	2,410.....	2	1,769.....	6
3,364.....	100	2,202.....	3	1,760.....	4
3,230.....	20	2,193.....	4	1,750.....	13
3,189.....	50	2,178.....	6	1,742.....	25
2,897.....	20	2,168.....	10	1,709.....	4
2,805.....	16	2,075.....	3	1,692.....	4
2,691.....	10	2,060.....	8	1,682.....	6
2,619.....	5	2,038.....	16		
2,596.....	6	1,990.....	6		

4. Le système TlF-InF₃

L'étude radiocristallographique du système TlF-InF₃ a permis d'isoler cinq composés : Tl₃InF₆, Tl₄In₃F₁₃, TlInF₄, Tl₂In₃F₁₁ et TlIn₃F₁₀.

1° Tl₃InF₆

Comme pour le composé homologue du césium, deux variétés allotropiques ont été mises en évidence; la transformation se produit à 130°C.

Même après fusion suivie de trempe brutale, la phase obtenue est toujours la variété α de basse température. Son spectre Debye-Scherrer présente d'incontestables analogies avec celui de Rb₃InF₆ β ; la majorité des raies peut aussi s'indexer sur la base d'une maille quadratique analogue à celle de K₃FeF₆ α , avec les paramètres : $a = 6,454 \pm 0,004$ Å; $c = 9,155 \pm 0,005$ Å (tableau IX).

Comme dans le cas du rubidium et du césium, la variété de haute température Tl₃InF₆ β cristallise dans le système cubique avec le paramètre : $a = 9,193 \pm 0,005$ Å; elle est de type (NH₄)₃AlF₆.

2° Tl₄In₃F₁₃

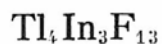
Isolée après plusieurs recuits à 300°C, cette phase possède un spectre X très voisin de celui de Rb₄In₃F₁₃ α . Il n'a pas non plus été possible de l'indexer (tableau X).

TABLEAU IX



d_{obs} (Å)	d_{calc}	$h \ k \ l$	I/I ₀
5,28	5,274	1 0 1	1
4,57	4,577	0 0 2	1
3,67	—	—	1
3,406	—	—	1
3,230	3,231	1 1 2	100
	3,227	2 0 0	
2,833	—	—	1
2,754	2,752	2 1 1	2
2,637	2,637	2 0 2	2
2,574	—	—	1
2,474	—	—	1
2,409	—	—	1
2,290	2,289	0 0 4	11
2,284	2,282	2 2 0	20
2,097	2,097	2 1 3	1
2,041	2,041	3 1 0	1
1,864	1,864	3 1 2	28
1,616	1,616	2 2 4	6
1,613	1,614	4 0 0	6
1,447	1,447	1 1 6	3
1,443	1,443	3 3 2	6

TABLEAU X



d_{obs} (Å)	I/I ₀	d_{obs} (Å)	I/I ₀	d_{obs} (Å)	I/I ₀
6,30	3	3,074	2	1,864	18
4,31	2	2,846	25	1,732	18
4,03	2	2,593	4	1,697	9
3,424	11	2,483	5	1,577	2
3,391	100	2,361	3	1,405	2
3,155	38	2,114	18	1,380	4
3,117	2	2,012	10	1,367	6

3° TlInF_4

Ce composé, isolé après traitement de 24 h à 300°C, a deux formes allotropiques; la transformation se situe à 480°C. Même après recuits à des températures plus élevées, suivis de trempe brutale, nous avons toujours obtenu la variété de basse température α . Aucune isotypie n'a été relevée avec des phases de même formulation. Il n'a donc pas été possible d'indexer le spectre X (tableau XI).

Comme pour la phase homologue du rubidium, les spectres réalisés à haute température n'ont pas donné de résultats satisfaisants par suite de la sensibilité à l'hydrolyse.

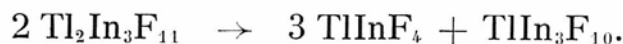
TABLEAU XI

TlInF₄ α

d_{obs} (Å)	I/I ₀	d_{obs} (Å)	I/I ₀	d_{obs} (Å)	I/I ₀
6,55.....	4	2,493.....	4	1,845.....	9
3,93.....	3	2,421.....	2	1,790.....	5
3,496.....	53	2,379.....	3	1,747.....	5
3,398.....	10	2,354.....	2	1,692.....	4
3,264.....	100	2,292.....	7	1,673.....	4
2,873.....	16	2,080.....	11	1,645.....	4
2,697.....	11	2,044.....	6	1,635.....	4
2,619.....	4	1,975.....	9	1,625.....	5
2,525.....	4	1,967.....	16		

4° Tl₂In₃F₁₁

Cette phase, préparée à 400°C, se décompose au-delà de 630°C suivant la réaction



Son spectre Debye-Scherrer possède de très grandes analogies avec celui de Rb₂In₃F₁₁ (tableau XII).

TABLEAU XII

Tl₂In₃F₁₁

d_{obs} (Å)	I/I ₀	d_{obs} (Å)	I/I ₀	d_{obs} (Å)	I/I ₀
6,30.....	11	3,025.....	8	1,991.....	7
3,71.....	18	2,542.....	10	1,984.....	9
3,398.....	100	2,478.....	36	1,935.....	32
3,332.....	50	2,354.....	6	1,916.....	21
3,281.....	65	2,285.....	16	1,909.....	22
3,276.....	86	2,258.....	26	1,883.....	20
3,234.....	4	2,253.....	36	1,787.....	35
3,134.....	8	2,120.....	15	1,726.....	19
3,066.....	67	2,017.....	22	1,718.....	45

5° TlIn₃F₁₀

Cette phase a été obtenue après interaction de 24 h entre les deux fluorures TlF et InF₃ à 300°C, suivie d'un recuit de 12 h à 400°C.

Son spectre X est très voisin de ceux de RbIn₃F₁₀ et CsIn₃F₁₀, mais comme pour ces derniers l'absence d'isotypie n'a pas permis de l'indexer (tableau XIII).

TABLEAU XIII



$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I_0	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I_0	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I_0
7,75.....	4	2,476.....	2	1,932.....	24
4,00.....	12	2,436.....	18	1,888.....	7
3,553.....	20	2,411.....	6	1,820.....	13
3,432.....	40	2,172.....	6	1,740.....	4
3,351.....	100	2,140.....	8	1,718.....	26
3,137.....	40	2,064.....	5	1,688.....	6
2,782.....	14	2,045.....	2	1,677.....	10
2,567.....	3	1,946.....	7	1,672.....	8
2,531.....	1	1,938.....	13	1,512.....	6

5. Conclusions

L'étude des systèmes MF-InF_3 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) a donc permis de mettre en évidence neuf composés de formules M_3InF_6 , MInF_4 et $\text{MIn}_3\text{F}_{10}$. En outre dans le cas du rubidium et du thallium les composés $\text{M}_4\text{In}_3\text{F}_{13}$ et $\text{M}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$ ont été isolés. Les fluorures M_2InF_8 et MIn_2F_7 n'ont été obtenus qu'avec le rubidium. Presque tous ces composés sont nouveaux.

Ces résultats sont proches de ceux obtenus antérieurement pour des cations trivalents de petite taille ($\text{Me}^{3+} = \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) ([18], [10], [17], [19]) en ce qui concerne les composés M_3MeF_6 et MMeF_4 qui se forment généralement, ainsi que pour la phase Rb_2MeF_5 qui apparaît dans la plupart de ces systèmes. Ils confirment la tendance marquée de l'indium à la coordinence 6 dans les composés fluorés.

Par contre les composés de type $\text{M}_4\text{In}_3\text{F}_{13}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Tl}$) sont inédits. Il en est de même des composés $\text{MIn}_3\text{F}_{10}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) qui semblent également les premiers de ce type obtenus avec des éléments Me^{3+} ; en effet l'existence de la phase $\text{NaY}_3\text{F}_{10}$ signalée par A. Zalkin et D. H. Templeton [14] n'a pas été confirmée par R. E. Thoma et coll. au cours de l'étude du diagramme d'équilibre NaF-YF_3 [15]. Les phases $\text{Rb}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$ et $\text{Tl}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$ sont par ailleurs peu courantes. Une phase de ce type n'avait été signalée jusqu'ici que dans le système KF-VF_3 [16]. Enfin nous retrouvons avec le rubidium le fluorure RbIn_2F_7 déjà obtenu avec le potassium, aucune phase de même formulation n'ayant été isolée avec les cations Me^{3+} de petite taille.

L'analogie entre systèmes homologues MF-MeF_3 n'est donc que partielle. C'est là incontestablement une conséquence de l'accroissement sensible du rayon ionique lors du passage des éléments de transition à l'indium.

Les systèmes RbF-InF_3 et TlF-InF_3 présentent de nombreuses analogies, résultat lié vraisemblablement à la taille voisine des ions Rb^+ et Tl^+ ; mais, comme pour les éléments trivalents de petite taille, le nombre de combinaisons identifiées avec le thallium plus polarisant est toujours inférieur à celui obtenu avec le rubidium.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. GRANNEC, J. C. CHAMPARNAUD et J. PORTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. 11, 1970, p. 3862.
- [2] J. GRANNEC, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1970.
- [3] E. N. DEICHMAN et L. S. KRYSINA, *Russ. J. Inorg. Chem.*, t. 10, 1965, p. 256.
- [4] E. N. DEICHMAN et R. D. YARTSEVA, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, t. 1, 1968, p. 19.
- [5] E. N. DEICHMAN, R. D. YARTSEVA et P. A. CHEL'TSOV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, t. 13, 1968, p. 1369.
- [6] E. N. DEICHMAN et R. D. YARTSEVA, *Russ. J. Inorg. Chem.*, t. 14, 1969, p. 1156.
- [7] H. BODE et E. VOSS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 290, 1957, p. 1.
- [8] R. HOPPE et E. ALTER, *III^e Symposium européen sur la chimie du fluor*, Aix-en-Provence, 1970.
- [9] G. PAUSEWANG et W. RUDORFF, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 364, 1969, p. 69.
- [10] A. DE KOZAK, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1970; *Rev. Chim. min.*, t. 8, 1971, p. 301.
- [11] E. G. STEWARD et H. P. ROOKSBY, *Acta Cryst.*, t. 6, 1953, p. 49.
- [12] A. TRESSAUD, J. PORTIER, R. DE PAPE et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, t. 2, 1970, p. 269.
- [13] A. TRESSAUD, J. GALY et J. PORTIER, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, t. 92, 1969, p. 335.
- [14] A. ZALKIN et D. H. TEMPLETON, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 75, 1953, p. 2453.
- [15] R. E. THOMA, G. M. HEBERT, H. INSLEY et C. F. WEAVER, *Inorg. Chem.*, t. 2 (5), 1963, p. 1005.
- [16] J. C. CRETENET et J. C. COUSSEINS, *C. R. Acad. Sc.*, t. 267, série C, 1968, p. 240.
- [17] A. TRESSAUD, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1969.
- [18] J. C. CRETENET, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1971.
- [19] J. CHASSAING, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1968; *Rev. Chim. min.*, t. 5, 1968, p. 1115.